



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 102 18 419 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 57/07**

②① Aktenzeichen: 102 18 419.4  
②② Anmeldetag: 24. 4. 2002  
④③ Offenlegungstag: 18. 6. 2003

**DE 102 18 419 A 1**

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Machhammer, Otto, Dr., 68163 Mannheim, DE;  
Schröder, Jürgen, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Verfahren der kontinuierlichen rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem aufzutrennenden Gemisch
- ⑤⑦ Ein Verfahren der kontinuierlichen rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem aufzutrennenden Gemisch, das (Meth)acrylsäure, wenigstens ein Lösungsmittel und wenigstens ein niederes Aldehyd enthält unter Zusatz eines primären Amins, wobei das Verhältnis von Siedetemperatur und Siededruck der Sumpfflüssigkeit sowie die Siedetemperatur selbst begrenzt sind.

**DE 102 18 419 A 1**

**BEST AVAILABLE COPY**

## Beschreibung

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, der kontinuierlichen rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem aufzutrennenden Gemisch, das (Meth)acrylsäure, wenigstens ein Lösungsmittel und wenigstens ein Aldehyd enthält, unter Zusatz wenigstens eines primären Amins und/oder dessen Salz, bei dem der Gewichtsanteil der (Meth)acrylsäure in der Sumpfflüssigkeit in der Rektifikationskolonne nicht größer ist als im aufzutrennenden Gemisch.

[0002] (Meth)acrylsäure wird in dieser Schrift als verkürzte Schreibweise verwendet und steht für Acrylsäure oder Methacrylsäure.

[0003] (Meth)acrylsäure, entweder für sich oder in Form ihrer Ester, ist insbesondere zur Herstellung von Polymerisaten für die verschiedensten Anwendungsgebiete, z. B. Verwendung als Klebstoffe, von Bedeutung.

[0004] Unter anderem ist (Meth)acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Alkanen, Alkanolen, Alkenen oder Alkanalen erhältlich, die 3 bzw. 4 C-Atome enthalten. Besonders vorteilhaft ist (Meth)acrylsäure z. B. durch katalytische Gasphasenoxidation von Propan, Propen, Acrolein, tert.-Butanol, iso-Buten, iso-Butan, iso-Butyraldehyd oder Methacrolein erhältlich. Als Ausgangsverbindungen sind aber auch solche denkbar, aus welchen sich die eigentliche C<sub>3</sub>-/C<sub>4</sub>-Ausgangsverbindung während der Gasphasenoxidation erst intermediär bildet. Beispielhaft genannt sei der Methyläther des tert.-Butanols.

[0005] Dabei werden diese Ausgangsgase, in der Regel mit Inertgasen wie Stickstoff, CO, CO<sub>2</sub>, gesättigten Kohlenwasserstoffen, Edelgasen und/oder Wasserdampf verdünnt, im Gemisch mit Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen (üblicherweise 200 bis 400°C) sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über übergangsmetallische (z. B. Mo, V, W und/oder Fe enthaltende) Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ in (Meth)acrylsäure umgewandelt (vgl. z. B. DE-A 44 05 059, EP-A 253409, EP-A 92097, DE-A 44 31 957 und DE-A 44 31 949).

[0006] Aufgrund zahlreicher im Verlauf der katalytischen Gasphasenoxidation erfolgreicher Parallel- und Folgereaktionen sowie aufgrund der mitzuverwendenden inerten Verdünnungsgase wird bei der katalytischen Gasphasenoxidation jedoch keine reine (Meth)acrylsäure sondern ein Reaktionsgasgemisch erhalten, das im wesentlichen (Meth)acrylsäure, die inerten Verdünnungsgase und Nebenprodukte, enthält, aus welchen die (Meth)acrylsäure abgetrennt werden muß.

[0007] Neben von (Meth)acrylsäure vergleichsweise einfach zu entfernenden und bei Folgeverwendungen der (Meth)acrylsäure weniger störenden Nebenprodukten wie z. B. Essigsäure, enthält das Reaktionsgasgemisch insbesondere auch mit (Meth)acrylsäure eng verwandte und daher von (Meth)acrylsäure schwer abtrennbare Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein, Methacrolein, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Benzaldehyd, Furfural (2-Furfural und 3-Furfural) und Crotonaldehyd (in dieser Schrift sollen unter Aldehyden insbesondere solche Aldehyde verstanden werden, deren Siedepunkt bei Normaldruck im Bereich T<sub>S</sub> ± 60°C liegt bzw. im Bereich T<sub>S</sub> ± 50°C, bzw. ± 40°C, wobei T<sub>S</sub> der Siedepunkt von (Meth)acrylsäure bei Normaldruck (1 atm) ist) sowie zusätzlich gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid (bezogen auf die im Reaktionsgasgemisch enthaltene Menge an (Meth)acrylsäure beträgt die Gesamtmenge dieser, bei Folgeverwendungen häufig erheblich störenden (z. B. wird die radikalische Polymerisation von (Meth)acrylmonomeren beeinträchtigt) NebenkompONENTEN in der Regel ≤ 3 Gew.-% und ≥ 100 Gew.ppm).

% und ≥ 100 Gew.ppm).

[0008] Üblicherweise erfolgt die Abtrennung nun so, daß man die (Meth)acrylsäure in einem Lösungsmittel absorbiert und nachfolgend das Absorbat extraktiv und/oder rektifikativ weiterbearbeitet, um eine möglichst reine (Meth)acrylsäure zu gewinnen (vgl. z. B. EP-B 717029, EP-A 1125912, EP-A 982289, EP-A 982287, DE-A 196 06 877 und DE-A 101 15 277).

[0009] Bestandteil einer solchen Trennsequenz ist nun häufig die kontinuierliche rektifikative Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem aufzutrennenden Gemisch, das (Meth)acrylsäure, wenigstens ein Lösungsmittel und wenigstens ein Aldehyd enthält, unter Zusatz wenigstens eines primären Amins und/oder dessen Salz, bei dem der Gewichtsanteil der (Meth)acrylsäure in der Sumpfflüssigkeit in der Rektifikationskolonne nicht größer ist als im aufzutrennenden Gemisch.

[0010] Der Zweck des Zusatzes an einem primären Amin besteht dabei darin, mit dem wenigstens einen Aldehyd eine Verbindung zu bilden, die wesentlich schwerer siedet als das wenigstens eine Aldehyd selbst, um so die Trennung von (Meth)acrylsäure und Aldehyd zu erleichtern.

[0011] Gemäß der Lehre der EP-B 717029 soll die vorgenannte kontinuierliche rektifikative Abtrennung von (Meth)acrylsäure bei Siedetemperaturen der Sumpfflüssigkeit (darunter wird die Temperatur der Sumpfflüssigkeit in der Rektifikationskolonne verstanden) in der Rektifikationskolonne von 100 bzw. 220°C durchgeführt werden. Hinsichtlich des Siededrucks der Sumpfflüssigkeit (darunter wird der Druck in der Gasphase unmittelbar oberhalb der Sumpfflüssigkeit verstanden) enthält die EP-B 717029 keine generelle Lehre. Es wird lediglich empfohlen, dass der Kopfdruck 10 bis 100 mbar betragen soll. Die Empfehlung läßt jedoch keinen Rückschluss auf den Siededruck der Sumpfflüssigkeit zu, hängt dieser doch bei gegebenem Kopfdruck insbesondere von den verwendeten Kolonnen-einbauten, der fluidodynamischen Belastung und der Zusammensetzung der Sumpfflüssigkeit ab.

[0012] Lediglich im Ausführungsbeispiel der EP-A 717029 wird eine Angabe zum Sumpfdruck gemacht, der bei einer Sumpfsiedetemperatur von 160°C 100 mbar betragen soll.

[0013] Die unter diesen Bedingungen erzielte Freiheit der abgetrennten Acrylsäure an Aldehyden vermag jedoch nicht zu befriedigen.

[0014] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein wie eingangs beschriebenes Verfahren zur Verfügung zu stellen, das eine bessere Abtrennung der (Meth)acrylsäure von dem wenigstens einen Aldehyd gewährleistet.

[0015] Demgemäß wurde ein Verfahren der kontinuierlich rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem aufzutrennenden Gemisch, das (Meth)acrylsäure, wenigstens ein Lösungsmittel und wenigstens ein Aldehyd enthält, unter Zusatz wenigstens eines primären Amins und/oder dessen Salz, bei dem der Gewichtsanteil der (Meth)acrylsäure in der Sumpfflüssigkeit in der Rektifikationskolonne nicht größer ist als im aufzutrennenden Gemisch (in der Regel ist beim erfindungsgemäßen Verfahren dieser Gewichtsanteil in der Sumpfflüssigkeit kleiner als im aufzutrennenden Gemisch), gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- das Verhältnis V gebildet aus Siedetemperatur S<sub>T</sub> (in °C) und Siededruck S<sub>p</sub> (in mbar) der Sumpfflüssigkeit in der Rektifikationskolonne ≤ 1,5°C/mbar beträgt und
- die Siedetemperatur S<sub>T</sub> ≤ 150°C ist.

[0016] Unter einem primären Amin werden dabei solche Verbindungen verstanden, die wenigstens eine -NH<sub>2</sub>-Gruppe aufweisen.

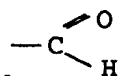
[0017] Erfindungsgemäß bevorzugt beträgt  $V \leq 1,3$ , oder 1,1, besonders bevorzugt  $\leq 1,0$  oder  $\leq 0,8$ , ganz besonders bevorzugt  $\leq 0,7$  oder  $\leq 0,6$  oder  $\leq 0,5$ . In der Regel wird V beim erfindungsgemäßen Verfahren jedoch nicht  $\geq 0,1$ , häufig  $\geq 0,2$  oder  $\geq 0,3$  betragen.

[0018] Ferner ist es erfindungsgemäß von Vorteil, wenn  $S_T \geq 130^\circ\text{C}$ , besser  $\leq 120^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $\leq 110^\circ\text{C}$ , ganz besonders bevorzugt  $\leq 100^\circ\text{C}$ , mit besonderem Vorteil  $\leq 90^\circ\text{C}$  und mit ganz besonderem Vorteil  $\leq 80^\circ\text{C}$  beträgt.

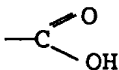
[0019] In der Regel wird  $S_T \geq 50^\circ\text{C}$ , häufig  $\geq 60^\circ\text{C}$  oder  $\geq 70^\circ\text{C}$  betragen.

[0020] Die Kombination kleiner Verhältnisse V und geringer Siedetemperaturen  $S_T$  ist erfindungsgemäße besonders günstig.

[0021] Die Vorteilhaftigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß sich das erfindungsgemäß mitzuverwendende wenigstens eine primäre Amin nicht nur mit der



Gruppe des Aldehyds, sondern auch mit der



Gruppe der (Meth)acrylsäure umsetzt, wobei die letztere Reaktion vermutlich durch hohe  $S_T$ -Werte begünstigt wird. Als Konsequenz steht dann für das Aldehyd nicht mehr die Gesamtmenge an zugesetztem primärem Amin zur Verfügung, was die Trennung (Meth)acrylsäure/Aldehyd verschlechtert.

[0022] Während die Lehre der EP-B 717029 darauf abzielt, im Rahmen der rektifikativen Auftrennung als Sumpfflüssigkeit ein weitgehend an (Meth)acrylsäure freies Lösungsmittel zu gewinnen, das unmittelbar als Absorptionsflüssigkeit wiederverwendet werden kann, sind die geforderten Rahmenbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere dann anwendbar, wenn die Rektifikation so durchgeführt wird, daß die Sumpfflüssigkeit noch eine nennenswerte Menge an (Meth)acrylsäure enthält.

[0023] Erfindungsgemäß vorteilhaft enthält die Sumpfflüssigkeit in der Rektifikationskolonne noch 5 bis 50 Gew.-%, häufig 20 bis 35 Gew.-% an (Meth)acrylsäure.

[0024] Alle im erfindungsgemäß aufzutrennenden Gemisch enthaltenen, von (Meth)acrylsäure und Aldehyden verschiedenen, Bestandteile sollen in dieser Schrift als Lösungsmittelbestandteile betrachtet werden.

[0025] Als erfindungsgemäß geeignete zusetzende primäre Amine und/oder deren Salze seien beispielhaft genannt (aufgelistet wird der Einfachheit halber lediglich die Aminform; die Salze ergeben sich dazu entsprechend) Hydrazin und dessen Derivate wie z. B. Guanylhydrazin (Aminoguanidin) und Phenylhydrazin, aromatische Amine, die vorzugsweise bis zu 12 C-Atome aufweisen, wie z. B. Anilin, o-, m-, p-Toluidin und o-, m-, p-Nitroanilin, Aminocarbonsäuren wie z. B. Glycin, Aminoalkohole wie z. B. Ethanolamin (2-Aminoethanol), aber auch kettenförmige, verzweigte oder cyclische aliphatische Amine, die 1 bis 12 C-Atome aufweisen, wie z. B. Methylamin. Selbstverständlich kommen auch mehrwertige primäre Amine in Betracht. D. h., es eignen sich auch Verbindungen, die mehr als eine, beispielsweise 2, 3 oder 4 -NH<sub>2</sub>-Gruppen aufweisen. Bei-

spielhaft genannt seien 1,2-Diaminoethan, Putrescin (Tetramethyldiamin) und Cadaverin (Pentamethyldiamin).

[0026] Geeignete Salze der zuzusetzenden primären Amine sind insbesondere deren Hydrogencarbonat, Nitrat, Sulfat oder Chlorid. Beispielhaft genannt sei das Aminoguanidin-Hydrogencarbonat, wobei das Aminoguanidin-Hydrogencarbonat die vorzugsweise zugesetzte Aminoguanidinverbindung ist.

[0027] Eine erfindungsgemäß besonders vorteilhafte Gruppe primärer Amine sind die Hydrazide organischer Carbonsäuren. Als solche Hydrazide organischer Carbonsäuren kommen insbesondere in Betracht: Semicarbazid (Carbaminsäurehydrazid) sowie die Mono- und Dihydrazide von 1 bis 10 C-Atome aufweisenden gesättigten aliphatischen Mono- und/oder Dicarbonsäuren. Das sind insbesondere die Hydrazide von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Butansäure und Pentansäure. Als gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren kommen für die entsprechenden Hydrazide insbesondere diejenigen in Betracht, die 4 bis 8 C-Atome aufweisen. Ganz besonders geeignet sind das Dihydrazid der Adipinsäure und der Bernsteinsäure. Selbstverständlich können anstelle der Carbonsäurehydrazide auch deren Salze eingesetzt werden. Als solche kommen beispielsweise deren Hydrogencarbonat, Nitrat, Sulfat oder Chlorid in Betracht, wie z. B. Semicarbazidhydrochlorid.

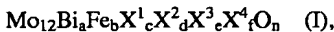
[0028] Die Menge des erfindungsgemäß zuzusetzenden primären Amins orientiert sich insbesondere am Aldehydgehalt des aufzutrennenden Gemisches, aus dem die (Meth)acrylsäure rektifikativ abzutrennen ist. Dieser läßt sich in dem Fachmann bekannter Weise, nach geeigneter Derivatisierung der Aldehyde, durch die Methode der Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) ermitteln. Pro Mol aldehydischer Verunreinigungen wird man in der Regel wenigstens 0,5 Mol, normalerweise aber nicht mehr als 5 Mol, an primärem Amin zusetzen. Vorzugsweise beträgt die zuzusetzende Menge an primärem Amin, in gleicher Weise bezogen, 1 bis 3 Mol und ganz besonders bevorzugt 1 bis 2 Mol. Im Normalfall wird das erfindungsgemäß aufzutrennende Gemisch, bezogen auf die enthaltene Menge an (Meth)acrylsäure, bis zu 3 Gew.-% Aldehyde enthalten.

[0029] Als das erfindungsgemäß erforderliche wenigstens eine Lösungsmittel kommen vor allem organische Lösungsmittel in Betracht. Unter diesen sind jene erfindungsgemäß vorteilhaft, deren Siedetemperatur bei Normaldruck (1 atm) oberhalb der Siedetemperatur der (Meth)acrylsäure liegt und die zu wenigstens 70 Gew.-% aus solchen Molekülen bestehen, die keine nach außen wirkende polare Gruppe enthalten und somit beispielsweise nicht in der Lage sind, Wasserstoffbrücken zu bilden.

[0030] Vorzugsweise liegt der Siedepunkt des hochsiedenden Lösungsmittels (bei Normaldruck) wenigstens  $20^\circ\text{C}$ , insbesondere  $50^\circ\text{C}$ , stärker bevorzugt  $70^\circ\text{C}$  über dem Siedepunkt der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure. Bevorzugte Lösungsmittel, wobei in vorliegender Anmeldung der Begriff Lösungsmittel auch Lösungsmittelgemische umfasst, haben Siedepunkte (bei Normaldruck) von 180 bis  $400^\circ\text{C}$ , insbesondere von 220 bis  $360^\circ\text{C}$ . Geeignete Lösungsmittel sind hochsiedende, extrem hydrophobe Lösungsmittel, die keine nach außen wirkende polare Gruppe enthalten, wie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Mittellöslösungen aus der Paraffindestillation, oder Äther mit sperrigen Gruppen am O-Atom, oder Gemische davon, wobei diesen vorteilhafterweise ein polares Lösungsmittel, wie das in DE-A 43 08 087 offenbarte 1,2 Dimethylphthalat zugesetzt wird. Weiterhin eignen sich Ester der Benzoesäure und Phthalsäure mit geradkettigen, 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkanolen, wie Benzoesäure-n-butylester, Benzoesäuremethylester, Benzoesäureethylester, Phthalsäu-

redimethylester, Phthalsäurediethylester, sowie sogenannte Wärmeträgeröle, wie Diphenyl, Diphenylether und Gemische aus Diphenyl und Diphenylether oder deren Chlorderivate und Triarylalkane, z. B. 4-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und dessen Isomere 2-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan, 2-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und 4-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan und Gemische solcher Isomere. [0031] Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist ein Lösungsmittelgemisch aus Diphenyl und Diphenylether, bevorzugt in der azeotropen Zusammensetzung, insbesondere aus etwa 25 Gew.-% Diphenyl (Biphenyl) und etwa 75 Gew.-% Diphenylether, bezogen auf 100 Gew.-% Diphenyl und Diphenylether, beispielsweise das im Handel erhältliche Diphyl®. Vorzugsweise enthält dieses Lösungsmittelgemisch weiterhin ein polares Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Lösungsmittelgemisch. Dadurch reduziert sich die Verschmutzungsanfälligkeit der Anlagen.

[0032] Von besonderer Bedeutung ist das erfindungsgemäße Verfahren, wenn die Herstellung der Methacrylsäure durch gasphasenkatalytische Oxidation ausgehend von Methacrolein erfolgte. Insbesondere dann, wenn das Methacrolein durch gasphasenkatalytische Oxidation von tert.-Butanol, iso-Butan oder iso-Buten oder durch Umsetzung von Formaldehyd mit Propionaldehyd gemäß der EP-B 92097 oder der EP-B 58927 erzeugt wurde, und dieses insbesondere dann, wenn die gasphasenkatalytische Oxidation des tert.-Butanols, iso-Butan oder iso-Butens unter Verwendung einer katalytisch aktiven Masse der allgemeinen Formel I



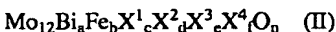
in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X<sup>1</sup> Nickel und/oder Kobalt,  
X<sup>2</sup> Thallium ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,  
X<sup>3</sup> Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei, Niob und/oder Wolfram,  
X<sup>4</sup> Silicium, Aluminium, Titan, und/oder Zirkonium,  
a 0,5 bis 5,  
b 0,01 bis 3,  
c 3 bis 10,  
d 0,02 bis 2,  
e 0 bis 5,  
f 0 bis 10 und

n eine ganze Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird,

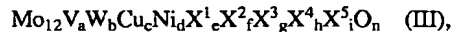
bei Temperaturen von 300 bis 400°C und, vom speziellen Temperaturverlauf abgesehen, ansonsten gemäß den Bedingungen der DE-A 40 23 239 erfolgte und das anfallende Methacrolein ohne Zwischenreinigung zur Weiteroxidation verwendet wurde. Dabei bewährt sich das erfindungsgemäße Verfahren besonders dann, wenn die gasphasenkatalytische Oxidation des Methacroleins, vom speziellen Temperaturverlauf abgesehen, gemäß den Ausführungen der DE-A 41 32 263 bei Temperaturen von 200 bis 350°C bzw. gemäß der DE-A 41 32 684 bei Temperaturen von 250 bis 400°C erfolgte.

[0033] Ferner eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere dann, wenn die Herstellung der Acrylsäure durch gasphasenoxidative Herstellung einstufig ausgehend von Acrolein oder zweistufig ausgehend von Propylen über Acrolein erfolgte. Dies gilt insbesondere dann, wenn für die katalytische Gasphasenoxidation des Propylens ein Multimetalloxidkatalysator der allgemeinen Formel II



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

X<sup>1</sup> Nickel und/oder Kobalt,  
X<sup>2</sup> Thallium ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,  
X<sup>3</sup> Phosphat, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei, und/oder Wolfram,  
X<sup>4</sup> Silicium, Aluminium, Titan, und/oder Zirkonium,  
a 0,5 bis 5,  
b 0,01 bis 3,  
c 3 bis 10,  
d 0,02 bis 2,  
e 0 bis 5,  
f 0 bis 10 und  
n eine ganze Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird, und für die katalytische Gasphasenoxidation des Acroleins ein Multimetalloxidkatalysator der allgemeinen Formel III



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

X<sup>1</sup> ein oder mehrere Alkalimetalle,  
X<sup>2</sup> ein oder mehrere Erdalkalimetalle,  
X<sup>3</sup> Chrom, Mangan, Cer und/oder Niob,  
X<sup>4</sup> Antimon und/oder Wismut,  
X<sup>5</sup> Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,  
a 1 bis 6,  
b 0,2 bis 4,  
c 0,5 bis 6,  
d 0,2 bis 6,  
e 0 bis 2,  
f 0 bis 3,  
g 0 bis 5,  
h 0 bis 40,  
i 0 bis 40 und

n eine ganze Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird, verwendet wurde. Die Reaktionsgase der ersten Oxidationsstufe werden üblicherweise ohne Zwischenreinigung der zweiten Oxidationsstufe zugeführt.

[0034] Die üblicherweise angewendeten Reaktionsbedingungen können z. B. der DE-A 44 31 957 sowie der DE-A 44 31 949 entnommen werden.

[0035] Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere dann günstig, wenn das aufzutrennende (Meth)acrylsäure, wenigstens ein Lösungsmittel (in der Regel als Hauptbestandteile) und Aldehyde (in der Regel als Nebenbestandteile) enthaltende Gemisch aus den Reaktionsgasgemischen von Gasphasenoxidationen (z. B. den vorgenannten) als Flüssigkeitsablauf einer Gegenstromabsorption (gegebenenfalls mit anschließender Desorption durch Abstreifen mit einem Inertgas) gemäß der DE-PS 21 36 396, oder der DE-A 43 08 087, oder der DE-44 36 243, oder der EP-A 1125912, oder der EP-A 982287, oder der EP-A 982289, oder der DE-A 101 15 277, oder der DE-A 196 06 877 gewonnen wurden oder auf einen solchen zurückgehen.

[0036] In der Regel enthalten solche (und andere) erfindungsgemäß abzutrennende Gemische 5 bis 80, häufig 15 bis 70, vielfach 20 bis 50, oft 5 bis 35 Gew.-% (Meth)acrylsäure. Läßt man die enthaltenen Lösungsmittel ebenso außer Betracht wie die in der Regel enthaltenen Polymerisationsinhibitoren, bildet das Lösungsmittel bezüglich der vorgenannten numerischen Angaben im Normalfall den Differenzanteil zu 100 Gew.-%.

[0037] Mögliche enthaltene Polymerisationsinhibitoren sind z. B. Phenothiazin, Paramethoxyphenol, N-Oxylverbindungen, Paranitrosophenol, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether etc. Bezogen auf enthaltene (Meth)acrylsäure beträgt der Gehalt an Polymerisationsinhibitoren übli-

cherweise einige Gew.ppm bis zu einige hundert Gew.ppm.  
**[0038]** Ganz besonders eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur erfindungsgemäßen Auftrennung des Teilstroms IIIA aus der EP-A 982289 und des Teilstroms IIIA aus der DE-A 101 15 277 (insbesondere die Teilstrome IIIA aus den Ausführungsbeispielen der beiden genannten Schriften).

**[0039]** In diesen Fällen soll die erfindungsgemäße Auftrennung bevorzugt in Rektifikationskolonne VI-I und VI-II erfolgen, wie es die beiden vorgenannten Schriften beschreiben.

**[0040]** Im Unterschied zur Lehre der EP-A 982289 bzw. der DE-A 101 15 277 wird man jedoch entweder bereits dem Teilstrom IIIA, oder am Kopf der Rektifikationskolonne VI-I und/oder kurz unterhalb der in der Rektifikationskolonne VI-II gelegenen Entnahmestelle der abgetrennten (Meth)acrylsäure das erfindungsgemäß zuzusetzende primäre Amin zuführen (insbesondere in den Ausführungsbeispielen beider Schriften).

**[0041]** Die Aminzugabe kann jedoch auch unterhalb der Zulaufstelle des Teilstroms IIIA in die Rektifikationskolonne VI-I erfolgen. Zum Beispiel kann die Aminzugabe im unteren Drittel der Rektifikationskolonne VI-I erfolgen. Auch eine Aminzugabe unmittelbar in den Sumpf der Kolonne ist erfindungsgemäß geeignet. Die Aminzugabe kann auch an allen oder an einer Teilmenge aller genannten möglichen Zugabestellen simultan erfolgen.

**[0042]** Die Brüdenkondensation am Kopf der Rektifikationskolonne VI-II erfolgt bevorzugt durch direkten Wärmeaustausch mit stabilisierter, gekühlter, bereits zuvor abgetrennter und kondensierter (Rein)Acrylsäure. Die diesbezüglich zu verwendende apparative Vorrichtung kann sowohl ein Sprühquench, als auch ein besprühter Wärmetauscher, als auch eine Bodentrückführung sein.

**[0043]** Auf diese Weise ist eine (Meth)acrylsäure abtrennbar, deren Aldehydgehalt  $\leq 100$  Gew.ppm, meist  $\leq 50$  Gew.ppm, oft  $\leq 20$  Gew.ppm und häufig  $\leq 10$  Gew.ppm beträgt.

Ihre Reinheit ist häufig  $\geq 99,95$  Gew.-%.

**[0044]** Erfindungsgemäß zweckmäßig werden gleichzeitig der Rücklauf und die Entnahme in der Kolonne VI-II mit Paramethoxyphenol stabilisiert.

**[0045]** Eine nachfolgende zusätzliche rektifikative Aufarbeitung der abgetrennten (Meth)acrylsäure zur weiteren Aldehydabtrennung kann so in der Regel entfallen, da solchermassen abgetrennte (Meth)acrylsäure unmittelbar zur Herstellung von Polyacrylsäure bzw. deren partiell neutralisiertem Alkali (insbesondere Na)Salz eignet (durch radikalische Polymerisation), die als superabsorbierende Materialien (z. B. für Babywindeln) verwendbar sind.

**[0046]** Das heißt, das erfindungsgemäß aufzutrennende (Meth)acrylsäure enthaltende Gemisch wird bevorzugt so erzeugt, daß man ein durch katalytische Gasphasenoxidation erzeugtes (Meth)acrylsäure und Aldehyde enthaltendes, Reaktionsgasgemisch durch Siedekühlung mit einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel abkühlt (quencht), die (Meth)acrylsäure aus dem gequenchten Reaktionsgas durch Absorption in das hochsiedende organische Lösungsmittel abtrennt, das dabei resultierende Absorbat durch Teilverdampfung und/oder rektifikativ in zwei Teilmengen teilt, von denen die eine (Teilmenge 1) überwiegend das Lösungsmittel und die andere (Teilmenge 2) überwiegend die (Meth)acrylsäure enthält und die Teilmenge 2 dann erfindungsgemäß rektifiziert.

**[0047]** Bevorzugt wird man dabei die Teilverdampfung bei einem Druck zwischen 10 und 500 mbar und Verdampfungstemperaturen von 60 bis 210°C, bzw. bei einem Druck von 100 bis 300 mbar und Verdampfungstemperaturen von

90°C bis 200°C durchführen.

**[0048]** Sieht man von dem in der EP-A 982289 und in der DE-A 101 15 277 für den Teilstrom IIIA beschriebenen Rektifikationsverfahren zur (Meth)acrylsäureabtrennung ab, erfolgt die erfindungsgemäß rektifikative Abtrennung von (Meth)acrylsäure normalerweise in einer konventionellen Rektifikationskolonne, wobei die (Meth)acrylsäure über Kopf oder Seitenabzug entnommen wird.

**[0049]** Das erfindungsgemäß zuzusetzende primäre Amin wird dabei mit Vorteil (häufig kurz) unterhalb der Entnahmestelle der (Meth)acrylsäure der Rektifikationskolonne zugeführt. Als Rektifikationskolonne kommen dabei alle gängigen Typen in Betracht. D. h., die Rektifikationskolonne kann z. B. eine Lochbodenkolonne (z. B. Siedeboden, Ventiltboden und/oder Dual-Flow-Boden), eine Glockenboden-, Füllkörper- und/oder Packungskolonne sein. Häufig wird eine Dual-Flow Bodenkolonne oder eine Glockenbodenkolonne verwendet. Mit Vorteil befindet sich die Stelle der kontinuierlichen Zufuhr des aufzutrennenden Gemisches von der untersten theoretischen Trennstufe aus betrachtet etwa am Ende des ersten Drittels der Strecke zwischen unterster und höchstgelegener theoretischer Trennstufe. Es kann jedoch auch in Dampfform unmittelbar in den Kolonnensumpf gegeben werden. Es kann für das erfindungsgemäße Verfahren jedoch auch eine Kolonne gemäß Fig. 2 der EP-A 982287 verwendet werden.

**[0050]** Erfindungsgemäß wichtig ist, daß das erfindungsgemäße Verfahren mühelos in die in der EP-A 982289 (in Fig. 2) und DE-A 101 15 277 (Fig. 1 und Fig. 2) offenbarten Verfahren zur Gewinnung von (Meth)acrylsäure integriert werden kann, wobei das erfindungsgemäß zuzusetzende primäre Amin vorzugsweise dem Teilstrom IIIA und/oder in die Rektifikationskolonnen unter den in den beiden Schriften angegebenen sonstigen Randbedingungen zuge-setzt wird.

**[0051]** In der Regel wird man die beim erfindungsgemäßen Verfahren dem Kolonnensumpf kontinuierlich zu entnehmende, noch vergleichsweise an (Meth)acrylsäure reiche Sumpfflüssigkeit, die daneben noch Lösungsmittel und die Verbindung aus Aldehyd und primärem Amin enthält, zweckmäßig in den Quench des Reaktionsgemisches an der Gasphasenoxidation zurückführen.

**[0052]** Bei Bedarf kann man bei der erfindungsgemäßen Rektifikation der Sumpfflüssigkeit noch, vorzugsweise nichtionisches, Tensid und/oder Alkylarylsulfonsäure (z. B. Dodecylbenzolsulfonsäure) zusetzen, wie es die DE-A 198 10 962, die DE-A 43 35 172 und die EP-A 648732 beschreiben.

**[0053]** Selbstredend läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren mühelos in das Verfahren gemäß Fig. 1 der EP-A 982289 integrieren.

#### Beispiele

**[0054]** Wie in der EP-A 982289 beschrieben, wird ein erfindungsgemäß aufzutrennendes Gemisch, enthaltend 71 Gew.-% Acrylsäure, 27 Gew.-% eines Lösungsmittels (bestehend aus 57,4 Gew.-% Diphenylether, 20,7 Gew.-% Diphenyl, 20 Gew.-% o-Dimethylphthalat und als Restmenge sonstigen organischen Hochsiedern) 721 Gew.ppm Essigsäure, 4026 Gew.ppm Maleinsäureanhydrid, 250 Gew.ppm Phenothiazin und 1351 Gew. ppm Aldehyde, in einer Menge von 610 g/h auf der Höhe des zehnten Bodens in eine 35 Glockenböden umfassende (Durchmesser der Kolonne: 80 mm) Rektifikationskolonne geleitet und die Acrylsäure unter Vakuum auf der Höhe des sechszwanzigsten Glockenbodens entnommen.

**[0055]** Durch Variation des Kopfdrucks wird die Siede-

temperatur und der Siededruck der Sumpfflüssigkeit variiert. Das Rücklaufverhältnis wird konstant auf einem Wert von 2,5 gehalten. Dem Rücklauf wird zusätzliches Phenothiazin zum Zweck der Kolonnenstabilisierung zugegeben. Unmittelbar unterhalb der Acrylsäureentnahmestelle wird Adipinsäuredihydrazid gelöst in entnommener Acrylsäure in einer Menge zugegeben, die der dreifachen molaren Menge an zu bindendem Aldehyd entspricht. Aus Gründen der Massenbalance wird kontinuierlich Sumpfprodukt entnommen.

[0056] Bei einer Siedetemperatur von 115°C und einem Siededruck von 100 mbar beträgt der Aldehydgehalt der entnommenen Acrylsäure 112 Gew.ppm.

[0057] Bei einer Siedetemperatur von 170°C und einem Siededruck von 100 mbar beträgt der Aldehydgehalt der entnommenen Acrylsäure 239 Gew.ppm.

#### Patentansprüche

Verfahren der kontinuierlichen rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem aufzutrennenden Gemisch, das (Meth)acrylsäure, wenigstens ein Lösungsmittel und wenigstens ein Aldehyd enthält, unter Zusatz wenigstens eines primären Amins und/oder dessen Salz, bei dem der Gewichtsanteil der (Meth)acrylsäure in der Sumpfflüssigkeit in der Rektifikationskolonne nicht größer ist als im aufzutrennenden Gemisch, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis  $V$ , gebildet aus Siedetemperatur  $S_T$  (in°C) und Siededruck  $S_p$  (in mbar) der Sumpfflüssigkeit in der Rektifikationskolonne  $\leq 1,5^\circ\text{C}/\text{mbar}$  beträgt und die Siedetemperatur  $S_T \leq 150^\circ\text{C}$  ist.

35

40

45

50

55

60

65

## 1

Continuous rectificative removal of (meth)acrylic acid from a mixture to be separated

- 5 The present invention relates to a process for continuously rectificatively removing (meth)acrylic acid from a mixture to be separated which comprises (meth)acrylic acid, at least one solvent and at least one aldehyde with the addition of at least one primary amine and/or its salt, in which the weight fraction  
10 of the (meth)acrylic acid in the liquid phase in the rectification column is not greater than that in the mixture to be separated.

- (Meth)acrylic acid is used in this document as an abbreviated  
15 notation and represents acrylic acid or methacrylic acid.

(Meth)acrylic acid, either itself or in the form of its esters, is important in particular for preparing polymers for highly varying fields of application, for example use as adhesives.

- 20 Among other routes, (meth)acrylic acid is obtainable by catalytic gas phase oxidation of alkanes, alkanols, alkenes or alkanals which contain 3 or 4 carbon atoms. For example, (meth)acrylic acid is particularly advantageously obtainable by catalytic gas  
25 phase oxidation of propane, propene, acrolein, tert-butanol, isobutene, isobutane, isobutyraldehyde or methacrolein. However, useful starting compounds are also those from which the actual C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> starting compound is not formed until during the gas phase oxidation as an intermediate. An example is the methyl ether of  
30 tert-butanol.

- These starting gases, generally diluted with inert gases such as nitrogen, CO, CO<sub>2</sub>, saturated hydrocarbons, noble gases and/or steam, are passed in a mixture with oxygen over transition metal  
35 (for example Mo, V, W and/or Fe) mixed oxide catalysts at elevated temperatures (customarily from 200 to 400°C) and optionally elevated pressure, and oxidatively converted to (meth)acrylic acid (c.f., for example, DE-A 4405059, EP-A 253409, EP-A 92097, DE-A 4431957 and DE-A 4431949).

- 40 Owing to numerous parallel and subsequent reactions occurring in the course of the catalytic gas phase oxidation, and also owing to the inert diluent gases to be used, the catalytic gas phase oxidation does not provide pure (meth)acrylic acid, but instead a  
45 reaction mixture which substantially comprises (meth)acrylic

2

acid, the inert diluent gases and by-products, from which the (meth)acrylic acid has to be removed.

- In addition to by-products which are comparatively easy to remove from (meth)acrylic acid and interfere little in subsequent uses of the (meth)acrylic acid, for example acetic acid, the reaction gas mixture also comprises in particular aldehydes closely related to (meth)acrylic acid which are therefore difficult to remove from (meth)acrylic acid such as formaldehyde, acetaldehyde, acrolein, methacrolein, propionaldehyde, n-butyraldehyde, benzaldehyde, furfural (2-furfural and 3-furfural) and crotonaldehyde (in this document, aldehydes are in particular those aldehydes whose boiling point at atmospheric pressure is in the range  $T_s \pm 60^\circ\text{C}$  or in the range  $T_s \pm 50^\circ\text{C}$ , or  $\pm 40^\circ\text{C}$ , where  $T_s$  is the boiling point of (meth)acrylic acid at atmospheric pressure (1 atm)), with or without additional maleic anhydride (based on the amount of (meth)acrylic acid contained in the reaction gas mixture, the total amount of these secondary components which frequently interfere considerably in subsequent uses (for example, the free radical polymerization of (meth)acrylic acid monomers is impaired) is generally from  $\leq 3\%$  by weight and  $\geq 100$  ppm by weight).

- Customarily, the removal is effected in such a manner that the (meth)acrylic acid is absorbed in a solvent and the absorbate is subsequently further processed extractively and/or rectificatively in order to obtain highly pure (meth)acrylic acid (c.f., for example, EP-B 717029, EP-A 1125912, EP-A 982289, EP-A 982287, DE-A 19606877 and DE-A 10115277).

- A component of such a separating sequence is frequently the continuous rectificative removal of (meth)acrylic acid from a mixture to be separated which comprises (meth)acrylic acid, at least one solvent and at least one aldehyde with the addition of at least one primary amine and/or its salt, in which the weight fraction of the (meth)acrylic acid in the liquid phase in the rectification column is not greater than that in the mixture to be separated.
- The purpose of adding a primary amine is to form a compound with the at least one aldehyde which has a substantially higher boiling point than the at least one aldehyde itself in order thus to ease the separation of (meth)acrylic acid and aldehyde.
- According to the teaching of EP-B 717029, the abovementioned continuous rectificative removal of (meth)acrylic acid should be carried out at boiling temperatures of the liquid phase (this



## 3

means the temperature of the liquid phase in the rectification column) in the rectification column of 100 or 220°C. With regard to the boiling pressure of the liquid phase (this means the pressure in the gas phase immediately above the liquid phase),

- 5 EP-B 717029 contains no general teaching. It is merely recommended that the top pressure be from 10 to 100 mbar. However, the recommendation allows no conclusion to be drawn on the boiling pressure of the liquid phase, since, at a given top pressure, this depends in particular on the column internals
- 10 used, the fluid-dynamic stress and the composition of the liquid phase.

- Only in the performance example of EP-A 717029 is any information given on the bottom pressure which, at a liquid phase boiling
- 15 temperature of 160°C, is said to be 100 mbar.

However, the degree of freedom from aldehydes of the acrylic acid removed under these conditions is not satisfactory.

- 20 It is an object of the present invention to provide a process as described at the outset which ensures better removal of the (meth)acrylic acid from the at least one aldehyde.

- We have found that this object is achieved by a process for
- 25 continuously rectificatively removing (meth)acrylic acid from a mixture to be separated which comprises (meth)acrylic acid, at least one solvent and at least one aldehyde with the addition of at least one primary amine and/or its salt, in which the weight fraction of the (meth)acrylic acid in the liquid phase in the
- 30 rectification column is not greater than that in the mixture to be separated (in the process according to the invention this weight fraction in the liquid phase is the generally smaller than in the mixture to be separated), wherein

- 35 - the ratio  $V$  of the boiling temperature  $S_T$  (in °C) and boiling pressure  $S_p$  (in mbar) of the liquid phase in the rectification column is  $\leq 1.5^\circ\text{C}/\text{mbar}$  and

- the boiling temperature  $S_T$  is  $\leq 150^\circ\text{C}$ .

40

Primary amines are those compounds which have at least one  $\text{NH}_2$  group.

45

4

According to the invention, V is preferably  $\leq 1.3$ , or  $\leq 1.1$ , more preferably  $\leq 1.0$  or  $\leq 0.8$ , most preferably  $\leq 0.7$  or  $\leq 0.6$  or  $\leq 0.5$ . However, V in the process according to the invention will generally not be  $\geq 0.1$ , frequently not  $\geq 0.2$  or  $\geq 0.3$ .

5

According to the invention, it is advantageous when  $S_T$  is  $\leq 130^\circ\text{C}$ , better  $\leq 120^\circ\text{C}$ , preferably  $\leq 110^\circ\text{C}$ , more preferably  $\leq 100^\circ\text{C}$ , with particular advantage  $\leq 90^\circ\text{C}$  and with very particular advantage  $\leq 80^\circ\text{C}$ .

10

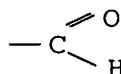
In general,  $S_T$  will be  $\geq 50^\circ\text{C}$ , frequently  $\geq 60^\circ\text{C}$  or  $\geq 70^\circ\text{C}$ .

According to the invention, the combination of small ratios V and small boiling temperatures  $S_T$  is particularly advantageous.

15

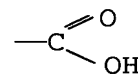
The advantageousness of the process according to the invention can presumably be attributed to the fact that the at least one primary amine to be used according to the invention reacts not only with the

20



group of the aldehyde, but also with the group of (meth)acrylic acid, of which the latter reaction is presumably favored by high  $S_T$  values. As a consequence, the amount of primary amine available to the aldehyde is no longer the entire amount, which worsens the separation of (meth)acrylic acid and aldehyde.

25



30

While the teaching of EP-B 717029 has the aim of recovering, as the liquid phase in the course of rectificative separation, a substantially (meth)acrylic acid-free solvent which can immediately be reused as an absorption liquid, the required boundary conditions of the process according to the invention are applicable in particular when the rectification is carried out in such a manner that the liquid phase still comprises a significant amount of (meth)acrylic acid.

35

According to the invention, it is advantageous for the liquid phase in the rectification column still to comprise from 5 to 50% by weight, frequently from 20 to 35% by weight, of (meth)acrylic acid.

40

All components other than (meth)acrylic acid and aldehydes present in the mixture to be separated according to the invention shall be regarded in this document as solvent constituents.

45

5

Examples of useful primary amines and/or their salts added according to the invention (for the sake of simplicity, only the amine form is listed; the salts correspond to them) include hydrazine and its derivatives, for example guanylh  
 5 hydrazine (aminoguanidine) and phenylhydrazine, aromatic amines which preferably have up to 12 carbon atoms, for example aniline, o-, m-, p-toluidine and o-, m-, p-nitroaniline, aminocarboxylic acids, for example glycine, aminoalcohols, for example ethanolamine (2-aminoethanol), and also straight-chain, branched  
 10 or cyclic aliphatic amines which have from 1 to 12 carbon atoms, for example methylamine. It will be appreciated that multifunctional primary amines are also suitable. In other words, compounds are also suitable which have more than one NH<sub>2</sub> group, for example 2, 3 or 4 NH<sub>2</sub> groups. Examples include  
 15 1,2-diaminoethane, putrescine (tetramethylenediamine) and cadaverine (pentamethylenediamine).

Useful salts of the primary amines to be added are in particular their hydrogencarbonates, nitrates, sulfates or chlorides. An  
 20 example is aminoguanidine hydrogencarbonate which is the preferably added aminoguanidine compound.

A particularly advantageous group of primary amines according to the invention comprises the hydrazides of organic carboxylic  
 25 acids. Useful hydrazides of organic carboxylic acids are in particular: semicarbazide (carbamic hydrazide) and also the mono- and dihydrazides of saturated aliphatic mono- and/or dicarboxylic acids having from 1 to 10 carbon atoms. These are in particular the hydrazides of formic acid, acetic acid, propionic acid,  
 30 butanoic acid and pentanoic acid. Useful saturated aliphatic dicarboxylic acids for the corresponding hydrazides are in particular those which have from 4 to 8 carbon atoms. Very particular preference is given to the dihydrazides of adipic acid and succinic acid. It will be appreciated that the salts may also  
 35 be used instead of the carboxylic hydrazides. Examples include their hydrogencarbonates, nitrates, sulfates and chlorides, for example semicarbazide hydrochloride.

The amount of primary amine to be added according to the  
 40 invention depends in particular on the aldehyde content of the mixture to be separated from which the (meth)acrylic acid is to be rectificatively removed. This can be determined in the manner known to those skilled in the art, after suitable derivatization of the aldehydes, by the method of high pressure liquid  
 45 chromatography (HPLC). For each mole of aldehydic impurity, generally at least 0.5 mol, but normally not more than 5 mol, of primary amine will be added. Preferably, the amount of primary

6

amine to be added, on the same basis, is from 1 to 3 mol and most preferably from 1 to 2 mol. Normally, the mixture to be separated according to the invention, based on the amount of (meth)acrylic acid, will comprise up to 3% by weight of aldehydes.

5

The at least one solvent necessary according to the invention is in particular an organic solvent. Among these, those advantageous according to the invention have a boiling temperature at atmospheric pressure (1 atm) above the boiling temperature of

- 10 (meth)acrylic acid and comprise at least 70% by weight of molecules which contain no external polar groups and therefore, for example, are unable to form hydrogen bonds.

The boiling point of the high-boiling solvent (at atmospheric

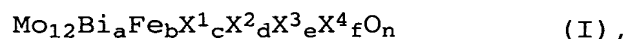
- 15 pressure) is at least 20°C, in particular 50°C, more preferably 70°C, above the boiling points of acrylic acid and methacrylic acid. Preferred solvents, which in the present application also encompass solvent mixtures, have boiling points (at atmospheric pressure) of from 180 to 400°C, in particular of from 220 to  
20 360°C. Useful solvents are high-boiling, extremely hydrophobic solvents which contain no external polar groups such as aliphatic or aromatic hydrocarbons, for example middle oil fractions from paraffin distillation, or ethers having bulky groups on the oxygen atom, or mixtures thereof, and a polar solvent such as  
25 1,2-dimethyl phthalate as disclosed in DE-A 4308087 is added to each of these. Further suitable solvents include esters of benzoic acid and phthalic acid with straight-chain alkanols having from 1 to 8 carbon atoms, such as n-butyl benzoate, methyl benzoate, ethyl benzoate, dimethyl phthalate, diethyl phthalate,  
30 and also heat carrier oils such as diphenyl, diphenyl ether and mixtures of diphenyl and diphenyl ether, or their chlorine derivatives and triarylalkanes, for example 4-methyl-4'-benzyldiphenylmethane and its isomers 2-methyl-2'-benzyldiphenylmethane, 2-methyl-4'-benzyldiphenylme-  
35 thane and 4-methyl-2'-benzyldiphenylmethane and mixtures of such isomers.

A particularly preferred solvent is a solvent mixture of diphenyl and diphenyl ether, preferably in the azeotropic composition, in  
40 particular of about 25% by weight of diphenyl (biphenyl) and about 75% by weight of diphenyl ether, based on 100% by weight of diphenyl and diphenyl ether, for example the Diphyl® obtainable commercially. This solvent mixture preferably further comprises a polar solvent such as dimethyl phthalate in an amount of from 0.1

- 45 to 25% by weight, based on the entire solvent mixture. This reduces the susceptibility of the plants to fouling.

7

The process according to the invention is of particular significance when methacrylic acid is prepared by gas phase catalytic oxidation starting from methacrolein. It is significant in particular when the methacrolein has been obtained by gas  
 5 phase catalytic oxidation of tert-butanol, isobutane or isobutene or by reaction of formaldehyde with propionaldehyde according to EP-B 92097 or EP-B 58927, and in particular when tert-butanol, isobutane or isobutene have been catalytically oxidized in the gas phase using a catalytically active composition of the general  
 10 formula I



in which the variables are defined as follows:

15

X<sup>1</sup> is nickel and/or cobalt,  
 X<sup>2</sup> is thallium, an alkali metal and/or an alkaline earth metal,  
 X<sup>3</sup> is phosphorus, arsenic, boron, antimony, tin, cerium, lead, niobium and/or tungsten,

20

X<sup>4</sup> is silicon, aluminum, titanium and/or zirconium,

a is from 0.5 to 5,  
 b is from 0.01 to 3,  
 c is from 3 to 10,  
 d is from 0.02 to 2,

25

e is from 0 to 5,  
 f is from 0 to 10 and  
 n is an integer which is determined by the valency and the frequency of elements in I other than oxygen,

30

at temperatures of from 300 to 400°C and, apart from the specific temperature profile, otherwise proceeds according to the conditions of DE-A 4023239 and the resulting methacrolein is used without intermediate purification or further oxidation. The process according to the invention proves useful particularly

35

when methacrolein is catalytically oxidized in the gas phase, apart from the specific temperature profile, according to the remarks of DE-A 4132263 at temperatures of from 200 to 350°C or according to DE-A 4132684 at temperatures of from 250 to 400°C.

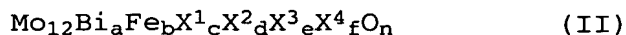
40

The process according to the invention is further suitable in particular when acrylic acid is prepared by gas phase oxidative preparation in one stage starting from acrolein or in two stages starting from propylene via acrolein. This is true in particular when the catalyst used for the catalytic gas phase oxidation of

45

propylene was a multimetal oxide catalyst of the general formula II

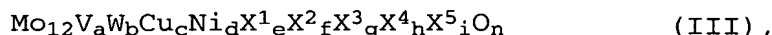
8



where the variables are defined as follows:

- 5  $\text{X}^1$  is nickel and/or cobalt,  
 $\text{X}^2$  is thallium, an alkali metal and/or an alkaline earth metal,  
 $\text{X}^3$  is phosphorus, arsenic, boron, antimony, tin, cerium, lead, niobium and/or tungsten,  
 $\text{X}^4$  is silicon, aluminum, titanium and/or zirconium,  
 10 a is from 0.5 to 5,  
 b is from 0.01 to 3,  
 c is from 3 to 10,  
 d is from 0.02 to 2,  
 e is from 0 to 5,  
 15 f is from 0 to 10 and  
 n is an integer which is determined by the valency and the frequency of elements other than oxygen,

and the catalyst used for the catalytic gas phase oxidation of  
 20 acrolein was a multimetal oxide catalyst of the general formula III



25 where the variables are defined as follows:

- $\text{X}^1$  is one or more alkali metals,  
 $\text{X}^2$  is one or more alkaline earth metals,  
 $\text{X}^3$  is chromium, manganese, cerium and/or niobium,  
 30  $\text{X}^4$  is antimony and/or bismuth,  
 $\text{X}^5$  is silicon, aluminum, titanium and/or zirconium,  
 a is from 1 to 6  
 b is from 0.2 to 4,  
 c is from 0.5 to 6,  
 35 d is from 0.2 to 6,  
 e is from 0 to 2,  
 f is from 0 to 3  
 g is from 0 to 5,  
 h is from 0 to 40  
 40 i is from 0 to 40 and  
 n is an integer which is determined by the valency and the frequency of elements other than oxygen.

The reaction gases of the first oxidation stage are customarily  
 45 fed without intermediate purification to the second oxidation stage.

The reaction conditions which are customarily applied may be taken, for example, from DE-A 4431957, and also DE-A 4431949.

The process according to the invention is advantageous in particular when the mixture to be separated comprising (meth)acrylic acid, at least one solvent (generally as the main component) and aldehydes (generally as secondary components) has been recovered from the reaction gas mixtures from gas phase oxidations (for example those mentioned above) as the liquid effluent of a countercurrent absorption (optionally with subsequent desorption by stripping with an inert gas) according to or based on DE-C 2136396, or DE-A 4308087, or DE-A 4436243, or EP-A 1125912, or EP-A 982287, or EP-A 982289, or DE-A 10115277, or DE-A 19606877.

In general, such (and other) mixtures to be separated according to the invention comprise from 5 to 80, frequently from 15 to 70, in many cases from 20 to 50, often from 5 to 35, % by weight of (meth)acrylic acid. When the solvents present are likewise not considered in the same way as the polymerization inhibitors generally present, the solvent normally makes up the difference to 100% by weight with reference to the above numerical data.

Examples of possible polymerization inhibitors present include phenothiazine, paramethoxyphenol, N-oxyl compounds, paranitrosophenol, hydroquinone, hydroquinone monomethyl ether, etc. Based on (meth)acrylic acid present, the content of polymerization inhibitors is customarily from a few ppm by weight to a few hundred ppm by weight.

The process according to the invention is very particularly suitable for the separation according to the invention of the substream IIIA of EP-A 982289 and the substream IIIA of DE-A 10115277 (in particular substreams IIIA of the performance examples of both of the documents cited).

In these cases, the separation according to the invention should preferably be effected in rectification columns VI - I and VI - II, as described in both of the documents cited.

However, in contrast to the teaching of EP-A 982289 and DE-A 10115277, the primary amine to be added according to the invention will either be introduced directly to the substream IIIA, or to the top of the rectification column VI - I and/or just below the withdrawal point of the removed (meth)acrylic acid

## 10

in the rectification column VI - II (in particular in the performance examples of both the documents).

However, the amine may also be added below the feed point of the  
5 substream IIIA into the rectification column VI - I. For example, the amine may be added in the lower third of the rectification column VI - I. Amine addition immediately into the liquid phase of the column is also suitable according to the invention. The amine may also be added simultaneously at all or some of all the  
10 possible addition points mentioned.

The vapors are preferably condensed at the top of the rectification column VI - II by direct heat exchange with stabilized, cooled, previously removed and condensed (pure)  
15 acrylic acid. The apparatus to be used in this context may be either a spray quench, a sprayed heat exchanger or else a tray recycling.

In this way, it is possible to remove (meth)acrylic acid whose  
20 aldehyde content is  $\leq 100$  ppm by weight, usually  $\leq 50$  ppm by weight, often  $\leq 20$  ppm by weight and frequently  $\leq 10$  ppm by weight.

Its purity is frequently  $\geq 99.95\%$  by weight.

25 According to the invention, it is advantageous for the reflux and the takeoff in the column VI - II to be stabilized at the same time with paramethoxyphenol.

A subsequent additional rectificative workup of the removed  
30 (meth)acrylic acid for further aldehyde removal thus becomes unnecessary, since such removed (meth)acrylic acid is immediately suitable for preparing polyacrylic acid or its partially neutralized alkali metal (in particular sodium) salt (by free-radical polymerization) which can be used as superabsorbing  
35 materials (for example for diapers).

This means that the (meth)acrylic acid-containing mixture to be separated according to the invention is preferably obtained by cooling (quenching) by evaporative cooling with a high-boiling  
40 organic solvent a reaction gas mixture comprising (meth)acrylic acid and aldehydes obtained by catalytic gas phase oxidation, removing the (meth)acrylic acid from the quenched reaction gas by absorption into the high-boiling organic solvent, dividing the resulting absorbate by partial evaporation and/or rectificatively  
45 into two portions, of which the first (portion 1) predominantly comprises the solvent and the other (portion 2) predominantly



11

comprises the (meth)acrylic acid, and portion 2 is then rectified according to the invention.

Preference is given to carrying out the partial evaporation at a pressure of from 10 to 500 mbar and evaporation temperatures of from 60 to 210°C, or at a pressure of from 100 to 300 mbar and evaporation temperatures of from 90 to 200°C.

Disregarding the rectification processes for (meth)acrylic acid removal described in EP-A 982289 and DE-A 10115277 for substream IIIa, the rectificative removal of (meth)acrylic acid according to the invention is normally effected in a conventional rectification column by removing (meth)acrylic acid overhead or via a sidestream takeoff.

The primary amine to be added according to the invention is advantageously added below (frequently just below) the takeoff point for (meth)acrylic acid in the rectification column. Useful rectification columns include all of the customary types. In other words, the rectification column may be, for example, a perforated tray column (for example sieve trays, valve trays and/or dual-flow trays), a bubble-cap tray column, or a column having random packing and/or structured packing. Frequently, a dual-flow tray column or a bubble-cap tray column will be used. Advantageously, the point for continuous feed of the mixture to be separated viewed from the lowermost theoretical plate is disposed at about the end of the first third of the distance between the lowermost and uppermost theoretical plate. However, the mixture may also be added in vapor form directly into the column liquid phase. However, the process according to the invention may also be carried out using a column according to figure 2 of EP-A 982287.

According to the invention, it is important that the process according to the invention can be integrated effortlessly into the processes for recovering (meth)acrylic acid disclosed by EP-A 982289 (in figure 2) and DE-A 10115277 (fig. 1 and fig. 2), and preference is given to adding the primary amine to be added according to the invention to the substream IIIA and/or into the rectification column under the other boundary conditions specified in both documents.

In general, the still comparatively (meth)acrylic acid-rich liquid phase which in addition still contains solvent and the compound formed from aldehyde and primary amine which is to be continuously withdrawn from the bottom of the column in the process according to the invention is advantageously recycled

12

into the quench of the reaction gas mixture of the gas phase oxidation.

If required, preferably nonionic surfactants and/or

- 5 alkylarylsulfonic acid (for example dodecylbenzenesulfonic acid) can also be added to the liquid phase in the rectification according to the invention, as described by DE-A 19810962, DE-A 4335172 and EP-A 648732.

- 10 It will be appreciated that the process according to the invention can be effortlessly integrated into the process according to fig. 1 of EP-A 982289.

Examples

15

As described in EP-A 982289, a mixture to be separated according to the invention comprising 71% by weight of acrylic acid, 27% by weight of a solvent (consisting of 57.4% by weight of diphenyl ether, 20.7% by weight of diphenyl, 20% by weight of o-dimethyl

- 20 phthalate and the remainder of other organic high boilers), 721 ppm by weight of acetic acid, 4026 ppm by weight of maleic anhydride, 250 ppm by weight of phenothiazine and 1351 ppm by weight of aldehydes, is passed into a rectification column having 35 bubble-cap trays (diameter of the column: 80 mm) at the height  
25 of the tenth tray and the acrylic acid is withdrawn under reduced pressure at the height of the twenty-sixth bubble cap tray.

Variation of the top pressure allows the boiling temperature and the boiling pressure of the liquid phase to be varied. The reflux

- 30 ratio is maintained at a constant value of 2.5. Additional phenothiazine is added to the reflux for the purposes of column stabilization. Immediately below the acrylic acid withdrawal point, adipic dihydrazide is added dissolved in withdrawn acrylic acid in an amount corresponding to three times the molar quantity  
35 of aldehyde to be bound. For reasons of mass balance, bottom product is continuously withdrawn.

At a boiling temperature of 115°C and a boiling pressure of 100 mbar, the aldehyde content of the acrylic acid withdrawn is

- 40 112 ppm by weight.

At a boiling temperature of 170°C and a boiling pressure of 100 mbar, the aldehyde content of the acrylic acid withdrawn is 239 ppm by weight.

45

We claim:

- 5 1. A process for continuously rectificatively removing  
(meth)acrylic acid from a mixture to be separated which  
comprises (meth)acrylic acid, at least one solvent and at  
least one aldehyde with the addition of at least one primary  
amine and/or its salt, in which the weight fraction of the  
10 (meth)acrylic acid in the liquid phase in the rectification  
column is not greater than that in the mixture to be  
separated, wherein
- the ratio  $V$  of the boiling temperature  $S_T$  (in °C) and boiling  
15 pressure  $S_p$  (in mbar) of the liquid phase in the  
rectification column is  $\leq 1.5^\circ\text{C}/\text{mbar}$  and
  - the boiling temperature  $S_T$  is  $\leq 150^\circ\text{C}$ .

20

25

30

35

40

45

Rectificative removal of (meth)acrylic acid from a mixture to be separated

## 5 Abstract

In a process for continuous rectificative removal of (meth)acrylic acid from a mixture to be separated which comprises (meth)acrylic acid, at least one solvent and at least one lower aldehyde, a primary amine is added and the ratio of boiling temperature and boiling pressure of the liquid phase and also the boiling temperature itself are limited.

15

20

25

30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**